

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

07-247162

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.CI.

C04B 35/457

C04B 35/64

C23C 14/34

(21)Application number : 06-040864

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 11.03.1994

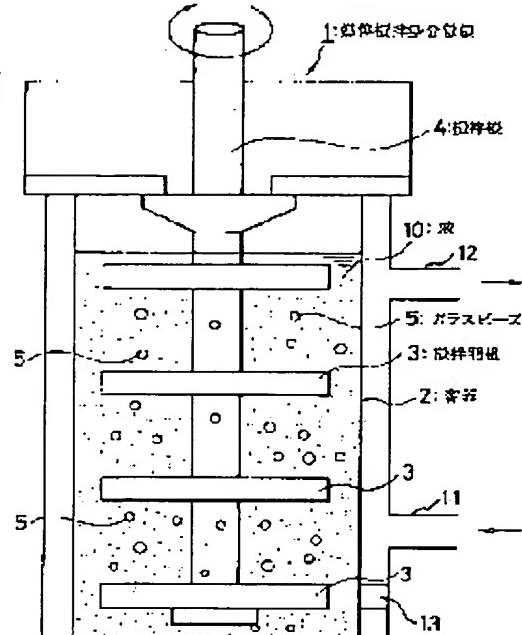
(72)Inventor : SASAKI TAKEO  
SASAKI HIROSHI  
SENNA TAMOTSU

## (54) PRODUCTION OF ITO SINTERED BODY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an ITO sintered body having a dense and uniform composition and no internal strains by coprecipitating hydroxides of indium and tin from a mixed aqueous solution of an indium salt and a tin salt in a medium stirring type dispersing machine, then, recovering the coprecipitate, forming and calcining.

**CONSTITUTION:** A solution 10 in which an indium salt [e.g. In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] and a tin salt (e.g. SnCl<sub>4</sub>) are dissolved is received in a container 2 equipped with a stirring type dispersing machine 1 (e.g. glass beads 5 are used as a medium.). Ammonia water is added to the solution 10 during operating the stirring type dispersing machine 1 and indium hydroxide and tin hydroxide are coprecipitated. Then, the obtained precipitates are removed, formed and calcined.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-247162

(43)公開日 平成7年(1995)9月26日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 4 B 35/457  
35/64  
C 2 3 C 14/34

識別記号 庁内整理番号  
A 8414-4K

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/ 00 R  
35/ 64 A  
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平6-40864

(22)出願日

平成6年(1994)3月11日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 佐々木 丈夫

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社セメント研究所内

(72)発明者 佐々木 博

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社セメント研究所内

(72)発明者 仙名 保

神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1

(74)代理人 弁理士 重野 剛

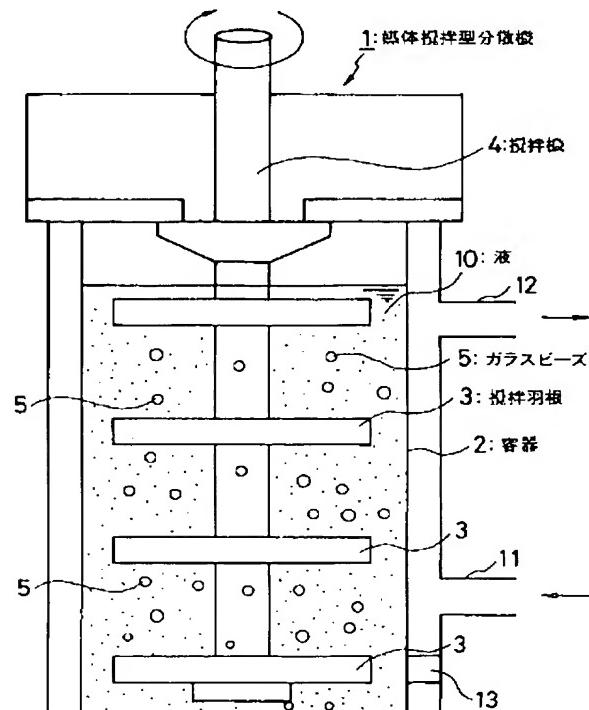
(54)【発明の名称】ITO焼結体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 繊密で均一組成を有し、しかも内部歪のない  
ITO焼結体を製造する。

【構成】  $In(OH)_3$  及び  $SnCl_4$  の水溶液を  
媒体攪拌型分散機内に収容し、媒体攪拌型分散機を作動  
状態で  $NH_3$  水を添加し、 $In(OH)_3$  及び  $Sn(OH)_4$  を共沈させる。この粒子を回収して成形、焼成す  
る。

【効果】 媒体攪拌型分散機による均一混合系内において  
 $In(OH)_3$  及び  $Sn(OH)_4$  が共沈して析出したものであるため、極めて均一で、 $In(OH)_3$  と  $Sn(OH)_4$  との相互作用の強固な高密度粒子が析出する。メカノケミカル機構により、均一かつ高密度で表面  
活性に優れた易焼結性の複合粒子が得られることから、  
これを成形して常圧焼結することにより、内部歪がな  
く、著しく高密度かつ均一組成で、機械的強度及び電氣  
的特性に優れたITO焼結体が提供される。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウム塩及びスズ塩が溶解している液を媒体攪拌型分散機内に収容する工程と、該媒体攪拌型分散機を作動させた状態において、前記液中にアンモニア水を添加して、水酸化インジウムと水酸化スズと共に沈させる工程と、得られた析出物を回収して成形し、焼成する工程とを備えてなるITO焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はITO焼結体の製造方法に係り、特に、太陽電池、液晶ディスプレイ（LCD）等の透明導電膜作製用ITO焼結体スペッタリングターゲットとして有用な、緻密で均一組成のITO焼結体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ITO(Indium tin oxide)は、透明導電膜として液晶ディスプレイ、太陽電池をはじめ広範囲に用いられている。ITO透明導電膜の作製法としては、ITO焼結体ターゲットを用いるアルゴンプラズマによるスペッタリング製膜技術が最も多く用いられる。この方法で形成されるITO膜はそのスペッタリングターゲットの特性の影響を大きく受ける。特に、ターゲットの密度と微細構造の影響は大きく、ターゲットが高密度であるほど、また、組成が均一であるほど良質の膜が得られる。

【0003】このようなことから、ITO焼結体スペッタリングターゲットとしては、形成されるITO膜の特性向上の面から、また、製膜コストの面から、より高密度で均一組成のものが求められている。

【0004】しかしながら、通常の常圧焼結法では、密度70～75%程度の焼結体しか得ることはできず、十分に高密度なITO焼結体を得ることは困難である。そこで、高密度化を実現するために、HP(Hot Press)法や、HIP(Hot Isostatic Press)法が利用されており、HP法では約85%，HIP法では92～97%の焼結体が得られている。

【0005】なお、焼結原料としては、従来、酸化インジウムと酸化スズとの混合粉末が用いられている。また、酸化インジウムと塩化スズ水溶液とを混合し、これにアンモニア水を添加混合して得られたものも用いられており、このアンモニア水の混合に当っては攪拌混合機が用いられている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】HP法やHIP法は、加熱時に周囲から大気圧の500～2000倍の高圧をかけて強制的に焼結させる方法である。従って、内部歪を内包したITO焼結体が得されることになる。

【0007】一方で、スペッタリングターゲットは、ターゲット面の一方には高エネルギープラズマ、そしてそ

の反対面には水冷が加えられるという過酷な条件で使用されるため、内部歪のあるものでは、使用時の割れ等の問題があり、内部歪をできるだけ内包していないITO焼結体であることが望ましい。

【0008】このように、HP法やHIP法では高密度のITO焼結体が得られる反面、内部歪を含み、経済性、生産性に大きな支障となっていた。

【0009】本発明は上記従来の問題点を解決し、緻密で均一組成を有し、しかも内部歪のないITO焼結体を10 製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のITO焼結体の製造方法は、インジウム塩及びスズ塩が溶解している液を媒体攪拌型分散機内に収容する工程と、該媒体攪拌型分散機を作動させた状態において、前記液中にアンモニア水を添加して、水酸化インジウムと水酸化スズと共に沈させる工程と、得られた析出物を回収して成形し、焼成する工程とを備えてなることを特徴とする。

【0011】以下に本発明を詳細に説明する。

【0012】まず、本発明で使用する媒体攪拌型分散機の好適例について図1を参照して説明する。この媒体攪拌型分散機1は、円筒形の容器（ベッセル）2内に、複数（図1においては4枚）の水平攪拌羽根3が多段に取り付けられた攪拌機4が設置されたものである。この容器2内にガラスピーブ5等の媒体が充填されている。攪拌機4を回転させることにより、ガラスピーブ5が流動され、これにより、容器2内に収容された液10が混合分散処理される。なお、11は冷却水の流入口、12は同流出口、13は液排出口である。このような媒体攪拌型分散機において、粉碎媒体のガラスピーブとしては、粒径0.5～5mmのものが好ましい。容器2内に収容すべきガラスピーブの体積は、容器2内の液の体積の50～85%とりわけ60～75%とするのが好ましい。

本発明の方法においては、まず、硝酸インジウム（In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>）等のインジウム塩及び塩化スズ（SnCl<sub>4</sub>）等のスズ塩が溶解している液を媒体攪拌型分散機内に収容する。

【0013】この手順には特に制限はないが、例えば① In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>をイオン交換水に10～25重量%程度となるように溶解したIn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液と、SnCl<sub>4</sub>をイオン交換水に1～5重量%濃度となるように溶解したSnCl<sub>4</sub>水溶液を媒体攪拌型分散機内に投入する。

② 媒体攪拌型分散機内に、イオン交換水とIn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>及びSnCl<sub>4</sub>を上記濃度となるように投入する。

③ イオン交換水にIn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>及びSnCl<sub>4</sub>を上記濃度となるように溶解したIn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-SnCl<sub>4</sub>混合水溶液を媒体攪拌型分散機内に投入する。

④ 上記濃度となるように、In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>及びSn

(3)

3

C<sub>14</sub> のいずれか一方を水溶液として媒体攪拌型分散機内に投入すると共に、他方をそのまま媒体攪拌型分散機内に投入する。

等の方法を採用することができる。

【0014】次に、媒体攪拌型分散機内に投入した水溶液に、媒体攪拌型分散機を作動させた状態において、アンモニア(NH<sub>3</sub>)水を添加する。具体的には、媒体攪拌型分散機を5~10分程度1000~2000 rpmで攪拌して水溶液を十分に均一混合した後、攪拌機の回転数を300~500 rpm程度に落としてNH<sub>3</sub>水を2~10分間で10~20 ml/minの割合で添加し、添加後攪拌機の回転数を再び1000~2000 rpmに上げて、更に20~30分攪拌して分散処理するのが好ましい。なお、この攪拌分散処理は15~40℃で行うのが好ましい。

【0015】これにより、In(O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>及びSnC<sub>14</sub>が加水分解されて、In(OH)<sub>3</sub>及びSn(OH)<sub>4</sub>が共沈する。

【0016】このIn(OH)<sub>3</sub>-Sn(OH)<sub>4</sub>共沈析出物を適当な固液分離処理により回収し、回収した粒子を必要に応じて洗浄した後成形し、得られた成形体を焼成する。

【0017】本発明において、成形法には特に制限はなく、スリップキャスト法、乾式成形法等を採用することができる。

【0018】また、焼成条件としても特に制限はないが、通常の場合、大気雰囲気中にて1200~1500℃で3~7時間の常圧焼結を行うのが好ましい。

【0019】なお、本発明において、インジウム塩としては加水分解によりIn(OH)<sub>3</sub>を析出するものであれば良く、In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の他、塩化物等を用いることができる。また、スズ塩としても、加水分解によりSn(OH)<sub>4</sub>を析出するものであれば良く、SnC<sub>14</sub>の他、硝酸塩等を用いることができる。

【0020】インジウム塩とスズ塩との使用割合は、In/Sn=8.5~9.5/1(モル比)、特にIn/Sn=9/1(モル比)とするのが好ましい。

【0021】また、インジウム塩及びスズ塩の加水分解に用いるNH<sub>3</sub>水としては10~30重量%濃度のものが用いられ、NH<sub>3</sub>水は加水分解に必要とされる理論量の1.0~1.5倍程度添加するのが好ましい。

【0022】このような本発明のITO焼結体の製造方法によれば、通常の場合、相対密度90%以上、特に94%以上の高密度ITO焼結体を製造することができる。

【0023】

【作用】本発明においては、媒体攪拌型分散機による機械的な分散処理を施しながら、インジウム塩及びスズ塩を加水分解してIn(OH)<sub>3</sub>及びSn(OH)<sub>4</sub>を共沈させ、In(OH)<sub>3</sub>-Sn(OH)<sub>4</sub>の均一微粒複

4

合粒子を得る。

【0024】この複合粒子は、媒体攪拌型分散機によるインジウム塩とスズ塩との均一混合系内においてIn(OH)<sub>3</sub>及びSn(OH)<sub>4</sub>が共沈して析出したものであるため、極めて均一で、In(OH)<sub>3</sub>とSn(OH)<sub>4</sub>との相互作用の強固な高密度粒子である。

【0025】このようにメカノケミカル機構により、均一かつ高密度で表面活性に優れた易焼結性の複合粒子が得られることから、これを成形して常圧焼結することにより、内部歪がなく、著しく高密度かつ均一組成で、機械的強度及び電気的特性に優れたITO焼結体が提供される。

【0026】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0027】実施例1

In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(特級試薬)106.5 g及びSn(OH)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(特級試薬、純度99%)13.5 gをイオン交換水480 cm<sup>3</sup>に完全に溶解させてIn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-SnC<sub>14</sub>水溶液を得た。この水溶液を図1に示す媒体攪拌型分散機(アシザワ(株)製「パールミル perl mill, PM-RL-V」)を用いて下記処理条件にて機械的に混合分散処理し、その過程でNH<sub>3</sub>水を添加した。

【0028】処理条件

ビーズ種類: NF(ナトリウムフリー)ガラスビーズ  
(直径: 1 mm)

ビーズ重量: 1 kg

ビーズ充填率: 約70%

30 ベッセル有効体積: 0.96×10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>

粉碎部有効体積: 0.60×10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>

回転数×時間: 1800 rpm×5 min(周速6.5·s<sup>-1</sup>)

40 400 rpm×2 min(周速1.4·s<sup>-1</sup>)

1800 rpm×2.5 min(周速6.5·s<sup>-1</sup>)

方法: バッチ式

温度: 20℃

即ち、1800 rpmで5分間処理後、400 rpmに回転数を落とし、2分以内に28重量%NH<sub>3</sub>水(約1

40 2.5 N)18.4 cm<sup>3</sup>を導入し、共沈物を析出させた。再び、1800 rpmに回転数を上げ、2.5分間の攪拌処理を行った。その後、得られた分散液をパールミルのポットの下部から回収した。このときのpHは約9.5であった。

【0029】この状態で1日静置し、充分に沈降させた後、デカンテーションを行い、沈殿を残して上澄液を除去した。更に、沈殿を遠心分離機(国産遠心器(株)製「KOKUSANN高速遠心機H-200N」)を用いて7000 rpmで5分回転させ分離を行って上澄液を除去した。その後、イオン交換水を加えて、攪拌しながら超音

(4)

5

波(26 kHz, 出力200W)を照射し再分散させ、再び遠心分離機にて8500 rpmで5分回転させた。この上澄液の除去と再分散を繰り返し、最後に9000 rpmで10分回転させた。

【0030】得られた試料100gにイオン交換水を100ml加えて分散液を調製して成形した。

【0031】成形は多孔質樹脂盤を用いたスリップキャスト法で行った。即ち、樹脂盤上に円筒形の型(テフロン(登録商標)製、内径3cm、容量20cm<sup>3</sup>)を置いて分散液を流し込み、下からロータリーポンプで減圧することで分散液中の水分を除去した。型は、底にワセリンを塗って樹脂盤上に予め置いておき、調製した分散液を型一杯に流し込んだ。成形体上面に分散媒が無くなつた時を目安に型を外し、50℃の定温乾燥器中で乾燥させて成形体を得た。得られた成形体の密度は表1に示す通りであった。

【0032】得られた成形体は、下記焼成プログラムで1300℃で5hr焼成した。焼成にはマッフル炉(山田電気(株)製「MSF-1530-RP」)を用い、アルミナるつぼに組成比の等しい混合粉末を詰め粉として入れ、白金板の上に成形体を置いて大気雰囲気にて焼成を行った。SnO<sub>2</sub>は蒸気圧が高く、炉の中を汚染する可能性があるので、アルミナるつぼは二重にした。

#### 【0033】焼成プログラム

100~800℃: 約700℃/hrで昇温

800~1300℃: 約100℃/hrで昇温

1300℃: 5hr焼成

1300~800℃: 約200℃/hrで降温

得られたITO焼結体の密度、ピッカース硬度及び電気抵抗値を測定し、結果を表1に示した。

#### 【0034】実施例2

6

\*実施例1において、攪拌時間を2割短縮したこと以外は同様に行って、得られたITO焼結体の密度、ピッカース硬度及び電気抵抗値を測定し、結果を表1に示した。

#### 【0035】実施例3

スリップキャスト法の代りに乾式成形法により成形を行つこと以外は同様にしてITO焼結体を得た。

【0036】即ち、実施例1と同様にして得られたイオン交換水分散液中の試料を分取して、試料に対して1.56重量%のポリビニルアルコール(分子量2000:

10 小宗化学薬品(株)製。以下「PVA」と称す。)をバインダーとして加えよく攪拌し、50℃の温風乾燥機中で48時間乾燥させた。メノウ乳鉢で粉碎後に、150メッシュ(0.105mm以下)の篩を通して分級し、100MPaで一軸加压成形を行い成形体を得た。

【0037】この成形体は、PVAを取り除くために、横型炉にて昇温速度10℃/minで昇温加熱し、600℃で3時間の仮焼を行つた後に、実施例1と同様の焼成を行つた。

【0038】得られた成形体の密度、ITO焼結体の密度、ピッカース硬度及び電気抵抗値の測定結果を表1に示す。

#### 【0039】比較例1

実施例1において、媒体攪拌型分散機を全く用いず、NH<sub>3</sub>水の添加混合を、攪拌混合機を用いて行つたこと以外は同様にして試料を製造し、同様に成形、焼成を行つて、ITO焼結体を得た。

【0040】得られた成形体の密度、ITO焼結体の密度、ピッカース硬度及び電気抵抗値の測定結果を表1に示す。

#### 【0041】

#### \* 【表1】

例	NH <sub>3</sub> 水添加時の混合法	成形法	相対密度(%)		ピッカース硬度(Hv)	電気抵抗値(mΩ·cm)
			成形体	焼結体		
実施例	1 媒体攪拌型分散機使用	スリップキャスト法	55.0	95.1	750	0.33
	2 媒体攪拌型分散機使用	スリップキャスト法	51.0	94.5	770	0.39
	3 媒体攪拌型分散機使用	乾式成形法	50.8	91.8	730	0.48
比較例	1 搅拌混合機使用	スリップキャスト法	51.7	58.7	119	2.67

【0042】表1より、本発明のITO焼結体の製造方法によれば、緻密で機械的特性、電気的特性に優れたITO焼結体が得られることが明らかである。

#### 【0043】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のITO焼結体の製造方法によれば、常圧焼結により、内部歪がなく、緻密で組成の均一性に優れ、このため機械的特性、電気的特性も良好な高特性ITO焼結体を製造すること

ができる。

【0044】本発明の方法により得られるITO焼結体は、太陽電池、液晶ディスプレイ等の高特性透明導電膜作製用スパッタリングターゲットとして工業的に極めて有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用される媒体攪拌型分散機の好適例50 を示す断面図である。

(5)

7

## 【符号の説明】

- 1 媒体攪拌型分散機
- 2 容器
- 3 攪拌羽根

- 4 攪拌機
- 5 ガラスビーズ
- 10 液

8

【図1】

